

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-023904

(43)Date of publication of application : 26.01.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

(21)Application number : 11-197572

(71)Applicant : HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing : 12.07.1999

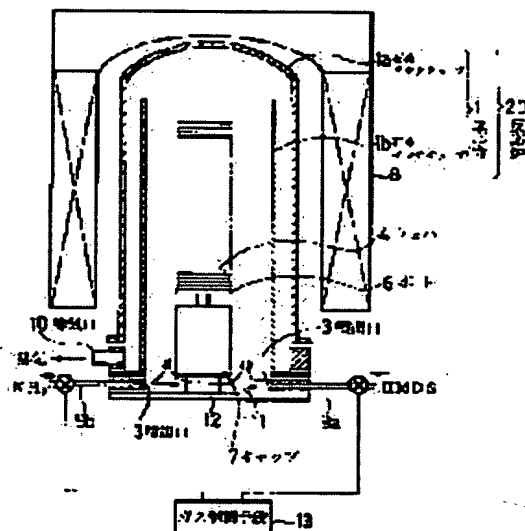
(72)Inventor : MIZUNO KANEKAZU
MAEDA KIYOHICO

(54) FILM-FORMING METHOD AND DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate generation of NH_4Cl gas, which is a reaction byproduct, at the formation of an Si_3N_4 film.

SOLUTION: A film-forming device using a thermal CVD method is used for forming an Si_3N_4 film on a wafer 4 inside a reaction tube 1. Before the Si_3N_4 film is formed, NH_3 gas, which is used as the raw material for nitrogen, is flowed from a gas inlet tube 9b into the tube 1. When the Si_3N_4 film is formed, with the NH_3 gas continuously flowed, hexamethyldisilazane (Si_2NH_6) gas not containing Cl gas, which is used as the raw material for Si, is simultaneously made to flow from a gas inlet tube 9a into the tube 1. Hereby, the Si_3N_4 film is formed on the wafer 4. After the Si_3N_4 film is formed, it is stopped to flow the hexamethyldisilazane gas, but NH_4 gas continues to flow for some time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-23904
(P2001-23904A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) IntCl.⁷

H 0 1 L 21/205

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

テマコード (参考)

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-197572

(22) 出願日 平成11年7月12日 (1999.7.12)

(71) 出願人 000001122

株式会社日立国際電気
東京都中野区東中野三丁目14番20号

(72) 発明者 水野 謙和

東京都中野区東中野三丁目14番20号 国際
電気株式会社内

(72) 発明者 前田 喜世彦

東京都中野区東中野三丁目14番20号 国際
電気株式会社内

(74) 代理人 100090136

弁理士 油井 透 (外2名)

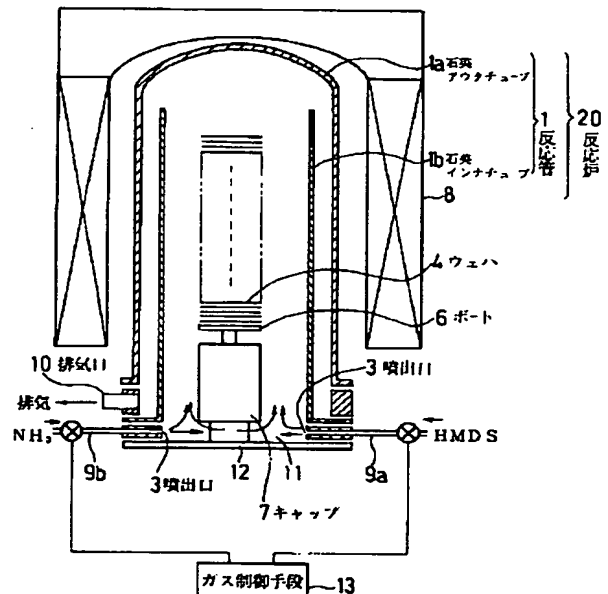
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 Si_3N_4 成膜時に反応副生成物である NH_4Cl の発生をなくすようにする。

【解決手段】 反応管1内でウェハ4上に Si_3N_4 膜を形成するのに、熱CVD法による成膜装置を用いる。成膜前にガス導入管9bから窒素原料となる NH_3 ガスを反応管1内に流す。成膜時、連続して NH_3 を流すとともに、同時にガス導入管9aから Si 原料となる Cl を含まないヘキサメチルジシラザン ($\text{Si}_2\text{NH}_{19}\text{C}_6$) ガスを流す。これにより Si_3N_4 膜をウェハ4上に成膜する。成膜後は、ヘキサメチルジシラザンガスを流すのを止めるが、 NH_3 ガスはしばらく流し続ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ヘキサメチルジシラザンを用いて熱CVD法によりSiN膜を基板上に形成する成膜方法。

【請求項2】請求項1に記載の成膜方法において、前記SiN膜の成膜時、ヘキサメチルジシラザンガスとClを含む化合物ガスとを同時に流して前記SiN膜を前記基板上に形成する成膜方法。

【請求項3】請求項2に記載の方法において、前記化合物ガスを前記SiN膜の成膜の前後に亘って流すことを特徴とする成膜方法。

【請求項4】熱CVD法により反応管内で基板上にSiN膜を成膜する成膜装置において、ヘキサメチルジシラザンガスとClを含む化合物ガスとを前記反応管に導入するガス導入系と、前記ガス導入系に成膜時にヘキサメチルジシラザンガス及び前記化合物ガスを流し、前記化合物ガスを成膜の前後に亘って流すようにガス流を制御するガス制御手段とを備えたことを特徴とする成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

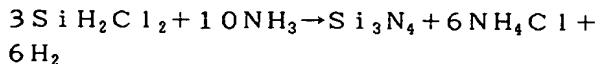
【発明の属する技術分野】本発明は成膜方法及び装置に係り、特に半導体CVD膜の一種であるSiN膜の形成に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】従来、SiウェハにSi₃N₄膜を形成するには、そのガス原料にSiH₂Cl₂（ジクロルシラン、以下DCSと記す）とNH₃とを用い、これらのガスを混合して使用方法が一般的である。

【0003】DCSガスとNH₃ガスとを混合してSi₃N₄膜を形成する従来の熱CVD装置の構成を図7に示す。DCSガスとNH₃ガスはガス導入管9a、9bより反応管1内へ送り込まれる。反応管1の温度は一般的に700～800℃である。

【0004】反応管1内に導入されたDCSガスとNH₃ガスは熱分解し、ウェハ4上又は反応管1内にSi₃N₄膜を形成する。その膜特性を示す屈折率は2.0～2.1である。反応式は下記の通りである。



【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来技術には次のような問題点がある。DCSとNH₃との反応系では、反応管1の排気口10に反応副生成物であるNH₄Cl（塩化アンモニウム）が付着する。NH₄Clは金属表面に錆を生じさせ、ウェハ4上に金属汚染をもたらすといった問題を引き起こす。これはDCS中にCl成分が存在するからである。

【0006】なお、上記副生成物を取り除くために、副生成物を荷電するコロナ放電部と、荷電された副生成物を捕集するための電気的捕集部とを設けた装置が提案さ

れているが（特開平6-20973号公報）、構造が複雑で高価になるという欠点がある。

【0007】本発明の課題は、上述した従来技術の問題点を解消して、反応副生成物のNH₄Clが発生しない成膜方法を提供することにある。また、本発明の課題は、構造が簡単で安価な成膜装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、ヘキサメチルジシラザン（Si₂NH₁₉C₆、以下HMDSと記す）を用いて熱CVD法によりSiN膜を基板上に形成する成膜方法である。

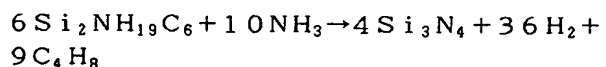
【0009】熱CVD法を実施する装置は、複数枚の被処理基板を処理する反応炉が縦型をした縦型熱CVD装置が一般的であるが横型でもよい。また枚葉処理する熱CVD装置であってもよい。Si原料はDCSではなく、Cl成分を含まないHMDSを用いている。基板は例えばSiウェハなどの半導体基板、またはガラス基板などである。基板上に成膜されるのはSi₃N₄膜である。

【0010】熱CVD法によりHMDSは分解して、Si₃N₄とH₂とC₄H₈とを生成する。そのうちのSi₃N₄が基板上に付着してSi₃N₄膜が形成される。

【0011】本発明によれば、Cl成分を含まないHMDSをSi原料に用いるため、金属汚染の原因となる反応副生成物であるNH₄Clが発生しない。その結果、反応炉内の金属汚染が生じない。

【0012】第2の発明は、第1の発明において、前記SiN膜の成膜時、HMDSガスとClを含まずNを含む化合物ガスとを同時に流して前記SiN膜を前記基板上に形成する成膜方法である。Cl成分を含まずNを含む化合物ガスは例えばNH₃である。N₂H₂（ヒドラジン）などでもよい。

【0013】HMDSとNH₃との反応式は次の通りである。



【0014】HMDSのみを流すとDCSを使用した従来とは異なる膜質のSi₃N₄膜ができるが、HMDSガスとNを含む化合物ガスをを用いると、DCSを使用したときと同じ膜質のSi₃N₄膜が得られるため、好ましい。

【0015】本発明によれば、HMDSガスにNを含む化合物ガスを併用したので、HMDSガスと化合物ガスとの混合が行われることになり、成膜されるSi₃N₄膜を、DCSとNを含む化合物ガスをを用いた反応によって得られるSi₃N₄膜と同質のものが得られる。

【0016】第3の発明は、第2の発明において、前記化合物ガスを前記SiN膜の成膜の前後に亘って流すことを特徴とする成膜方法である。成膜時だけでなく成膜

前後にも化合物ガスをパージすると、HMDSガスの供給開始時にも、供給停止時にも化合物ガスが流れているため、供給開始時及び供給停止時においてもHMDSガスと化合物ガスとの混合が適切に行われることになり、従来の Si_3N_4 膜と一層同質のものが得られる。

【0017】第4の発明は、熱CVD法により反応管内で基板上に SiN 膜を成膜する成膜装置において、HMDSガスと Cl を含まず N を含む化合物ガスとを前記反応管に導入するガス導入系と、前記ガス導入系に成膜時にHMDSガス及び前記化合物ガスを流し、前記化合物ガスを成膜の前後に亘って流すようにガス流を制御するガス制御手段とを備えたことを特徴とする成膜装置である。

【0018】ガス導入系は、HMDSガスを導入するガス導入系と Cl を含まず N を含む化合物ガスを導入するガス導入系とを共用することもできるが、図1のように別系統として使用しても構わない。

【0019】本発明によれば、 Cl を含まないHMDSガスと N を含む化合物ガスとを反応管内に導入するガス導入系を設けて、HMDSガスと化合物ガスとを同時に流すように制御することにより、 Si_3N_4 膜の形成時、反応副生成物である NH_4Cl が発生しないようにする。したがって、排気口に NH_4Cl が付着するのを防止でき、 NH_4Cl が金属表面に錆を生じウェハ上に金属汚染を生じるという問題がなくなる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の成膜方法を実施する成膜装置を、 SiN 膜を成膜する縦型半導体製造装置（熱CVD装置）に適用した実施の形態を図面を用いて説明する。

【0021】図1に示すように、円筒状に形成された反応炉20はほぼ垂直に立設されている。反応炉20は、石英製のインナチューブ1b及びアウトチューブ1aからなる二重構造の反応管1と、反応管1の外周囲に反応管1を囲繞するように設けられた筒状ヒータ8とを備えている。筒状ヒータ8は反応管1内を所望温度例えば700℃から800℃の範囲で選択して加熱処理可能にしている。

【0022】反応管1の下部側壁部の一侧には、塩素（ Cl ）を含まず Si 原子を含む SiN 膜用原料ガスであるHMDSガスを導入するための第1のガス導入管9aが反応管1の内壁まで挿入され、その噴出口3から反応管1内にHMDSガスを吐出できるようになっている。

【0023】また、反応管1の下部側壁部の他側には、成膜時のみならず SiN 膜成膜の前後に亘って、 Cl を含まず窒素原子（ N ）を含む SiN 膜用原料ガス例えば NH_3 ガスを導入するための第2のガス導入管9bが反応管1の内壁まで挿入され、その噴出口3から反応管1内に NH_3 ガスを吐出できるようになっている。この第

2ガス導入管9bは、また、前記HMDS及び NH_3 ガスを排出するために不活性ガス例えば N_2 、 Ar などを導入するためのガス導入管を兼用している。

【0024】ガス制御手段13は、前記一方のガス導入管9aに成膜時にHMDSガスを流すようにガス流を制御し、前記他方のガス導入管9bに成膜時及び成膜の前後に亘って NH_3 ガスを連続的に流すようにガス流を制御できるようになっている。

【0025】また、反応管1内を所定の圧力例えば6.5Pa（0.5Torr）に減圧するために、ガス排気口10は図示しない排気装置に接続されている。また、反応管1の下端部には半導体 Si ウェハを搬入及び搬出するための炉口部11が設けられる。

【0026】反応管1の炉口部11に設けたフランジ面と当接し反応管1を密着封止する蓋体12を有するキャップ7は、材質例えば石英ガラスからなる。このキャップ7の上に複数枚の Si ウェハ4を収納するための石英ポート6が設けられ、ポート6ごと反応管1内に Si ウェハ4を搬入及び搬出できるようになっている。このように縦型半導体製造装置は構成されている。

【0027】前記HMDSガスを導入するための第1のガス導入管9aは、図2、図3または図4に示すようなHMDSガス供給系に接続され、常温で液体であるHMDSを気化して反応管1内に導入できるようにしてある。図2及び図3は恒温槽と気体流量制御器の組合せ、図4は液体流量制御器と気化器の組合せ構成例を示す。

【0028】図2は、一定温度、例えば80℃に保持した恒温槽21内にHMDSを気化した状態で収納し、恒温槽21内に収納したHMDSガスを、途中にMFC（気体流量コントローラ）22を設けた加熱パイプ23より、ガス流量を制御しつつ気体状態で取り出せるようになっている。

【0029】図3は、別の例で、外部から液体状態のHMDSを恒温槽30内の貯留槽31に供給して、ここで一部をガス化して貯留する。貯留槽31からHMDSガスをMFC32を介して流量制御しつつ反応管へ供給する。パージガス N_2 をHMDSガスと同一経路を通じて反応管へ供給できるようにしてある。また、不要なガスを排除するための排気系33を設けてある。

【0030】図4は、HMDSを液体状態で貯留する液体貯留槽41と、液体貯留槽41から押し出しガス例えば He 又は N_2 で取り出したHMDS液の流量を制御する液体流量制御器42と、流量制御されたHMDS液を気化させる蒸気制御器（Vapor Controller）43とを備え、液化HMDSを気化させて反応管へ供給できるようになっている。気化状態を保持するため蒸気制御器43より下流側の配管はパイプヒーティング（点線被覆）されている。なお、図3の例と同様に、パージガス N_2 をHMDSガスと同一経路を通じて反応管へ供給できるようにしてある。また、不要なガスを排除するための排気

系44を設けてある。

【0031】上記のように構成された縦型半導体製造装置においてSiN膜を成膜するプロセスを説明する。

【0032】(1) ボートロード

複数枚のウェハ4を保持したボート6を炉口部11より750℃に加熱された反応管1内へ挿入する。なお、成膜レートを上げるために成膜温度は750℃以上が望ましい。

(2) ポンピング

ボートロード後、図示しない真空ポンプを用いて排気口10より反応管1内を真空排気する。この真空排気時間は、ウェハ4の面内過渡安定効果を得るため1時間程度要する。反応管1内の圧力は66.5Pa(0.5torr)にする。

【0033】(3) プレNH₃パージ

HMD Sガスを流す前に反応管1内をNH₃ガスでパージする。NH₃ガスは第2ガス導入管9bより供給する。HMD Sガスのみを流すと、Si₃N₄膜とは膜質の異なる膜ができるため、HMD SガスはNH₃雰囲気の中で流すことが重要であり、HMD Sを流すときに既にNH₃が存在することが必要で、その意味から前もってNH₃パージを行う。

【0034】(4) 成膜

第1ガス導入管9aからHMD Sガスを、第2ガス導入管9bからNH₃ガスを同時に流す。その際のHMD Sガスの流量は例えば100ccとする。また、NH₃ガスの流量は例えばHMD Sガスの流量の4倍の400ccとする。これにより所望の厚みのSi₃N₄膜をウェハ4上に形成する。反応管1の温度が750℃のとき成膜レートは3.4オングストローム/minである。Si₃N₄膜の最終的な膜厚さは1000オングストローム～1500オングストローム位である。

【0035】(5) ポストNH₃パージ

Si₃N₄膜成膜後、HMD Sガスの供給を停止する。NH₃ガスはまだ流したままとする。HMD Sガスの供給停止後、NH₃ガスを流し続けることで、HMD Sガスの供給停止時まで、HMD SガスがNH₃雰囲気中で流れるようにするためである。成膜前と成膜後にNH₃を流す時間は、およそそれぞれ3分位である。3分流すことでプレNH₃パージでは炉内を十分にNH₃雰囲気にすることができるし、又ポストNH₃パージ中にHMD Sガスを排除することができるからである。

【0036】(6) N₂パージ

不活性ガスであるN₂ガスを第2ガス導入管9bより反応管1内に流すことで反応管1内のNH₃ガスの除去を行う。

(7) 真空引き(バキューム)

N₂ガスの供給を止めて反応管1内を真空にする。NH₃ガスの除去と真空引きを確実にを行うために、上記ステップ(6)とステップ(7)は数回セットで繰り返す。

【0037】(8) リーク

反応管1内を真空状態から大気圧状態へ戻す。

(9) ボートアンロード

ボート6を反応炉20より引出す。

(10) ウェハ冷却

ボート6及びSiウェハ4を室温まで下げる。

【0038】上述したように炉温750℃にてHMD Sを100cc、及びNH₃を400cc同時に導入すると、図5の実施例1に示すように、成膜レートが3.4オングストローム/minで、膜屈折率が2.0189であるSi₃N₄膜が得られた。また、導入するHMD SはCl成分を含んでおらず、反応副生成物としてNH₄Clが生じることがなく、排気口にNH₄Clが付着することがない。したがって、配管などの金属表面に錆を生じウェハ上に金属汚染といった問題を引き起こすことがなくなる。屈折率は膜質そのものを決定するパラメータの一つであり、実施例1では2.0189の膜屈折率を得ており、これはDCSを使用したときのSi₃N₄膜の屈折率2.0～2.1とほぼ同一であり、従来のものと同じ膜特性を持つSi₃N₄膜を得ることができた。上述したガス導入のタイミングを図6に示す。

【0039】なお、HMD Sガスのみを導入し、NH₃ガスを導入しないようにした他は、上記実施の形態と同一条件にした場合(図5の実施例2)には、成膜レートが5.6オングストローム/minで、膜屈折率が2.468であるSi₃N₄膜が得られ、これは従来のDCSを用いた場合のSi₃N₄膜とは性質の異なるものであった。この点からNH₃ガスを同時に流すことは重要である。

【0040】上述したように本実施の形態は、DCSの代りにClを含まないケミカルであるHMD Sを炉内へ導入するようにしたので、Si₃N₄膜以外の反応副生成物が膜中に取り込まれるのを防止し、化学量論的に組成制御された膜が得られる。

【0041】なお、上記実施の形態では、HMD Sガスを100cc、NH₃ガスを400cc流すようにしたが、流量はこれに限定されない。例えば両ガスは同量であっても、あるいはNH₃ガスよりもHMD Sガスの方を多く流すようにしてもよい。

【0042】またHMD SはCl成分を含んでおらず反応副生成物にNH₄Clが付着することはない。

【発明の効果】本発明方法によれば、Si原料にHMD Sを用いるようにしたので、SiN膜形成時、金属汚染の原因であるNH₄Clを発生させることがなく、しかもHMD SとNを含む化合物を同時に流すことにより、従来のDCSとNH₃の反応によって得られるSi₃N₄膜と同質の膜が得られる。

【0043】本発明装置によれば、HMD Sガスと化合物ガスを導入するガス導入系と、ガス導入系に流れるガス流を制御するガス制御手段とを設けるだけの簡単かつ

安価な構造で、SiN膜形成時、反応副生成物である NH_4Cl の発生を有効に防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態によるSiN膜を成膜する熱CVD装置の構成図である。

【図2】恒温槽と気体流量制御器とによる実施形態のHMDS供給系の構成図である。

【図3】恒温槽と気体流量制御器とによる実施形態のHMDS供給系の構成図である。

【図4】液体流量制御器と気化器とによる実施形態のHMDS供給系の構成図である。

【図5】実施の形態によるHMDSの成膜条件に応じた成膜結果を示す図である。

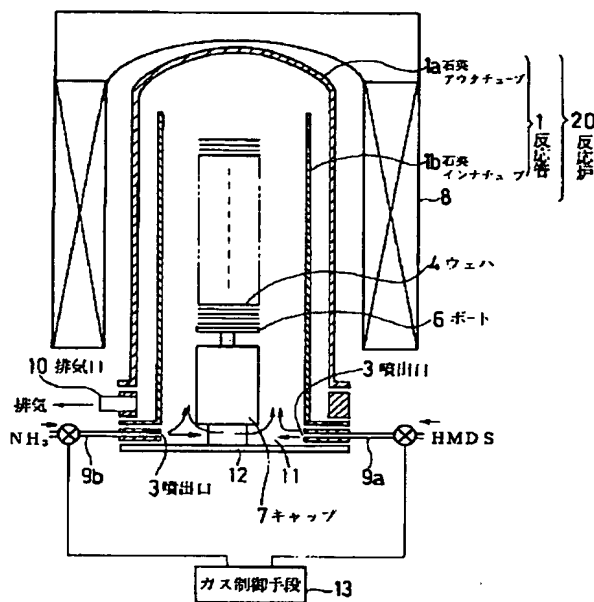
【図6】実施の形態によるガス導入のタイミング図である。

【図7】従来の熱CVD装置の構成図である。

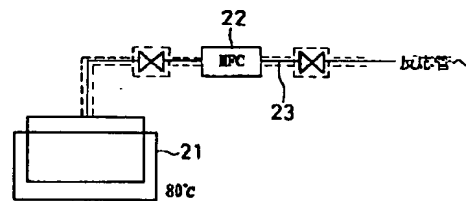
【符号の説明】

- 1 反応管
- 4 ウェハ
- 9a、9b ガス導入管
- 13 ガス制御手段

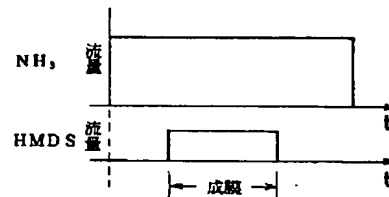
【図1】



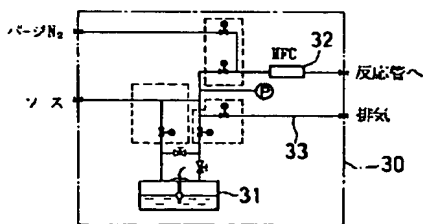
【図2】



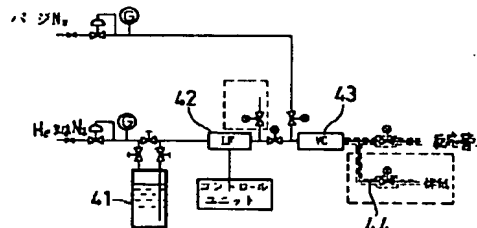
【図6】



【図3】



【図4】

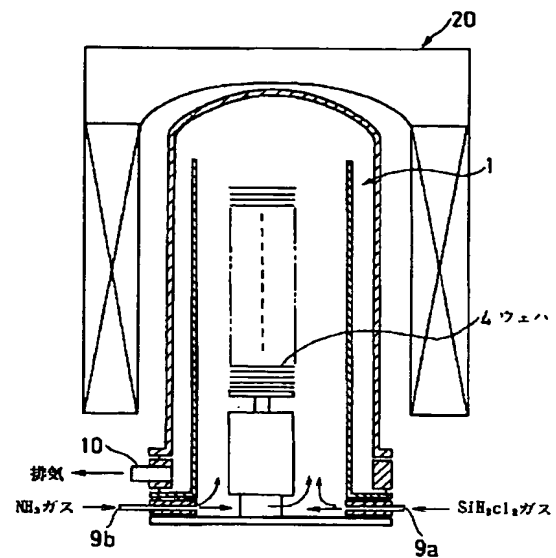


【図5】

HMDSの成膜条件			成膜結果	
実施例 1	温度	750℃	成膜レート=3.4オングストローム/min	
	HMDS	100cc	屈折率	2.0180
	NH ₃	400cc		
	圧力	0.5 torr		
実施例 2	温度	750℃	成膜レート=5.8オングストローム/min	
	HMDS	100cc	屈折率	2.468
	NH ₃	0cc*		
	圧力	0.5 torr		

* NH₃なし

【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F045 AA03 AA06 AB33 AC12 AC15
 AC17 AD11 AE19 BB08 BB14
 DP19 EB02 EC02 EE03 EE04
 EE05